

4

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-165979

(43)Date of publication of application : 27.06.1995

(51)Int.Cl.

C08K 3/00

C08K 5/00

C08L101/00

(21)Application number : 06-207364

(71)Applicant : HOECHST AG

(22)Date of filing : 31.08.1994

(72)Inventor : KURZ KLAUS

(30)Priority

Priority number : 93 4329395

Priority date : 01.09.1993

Priority country : DE

93 4344690

27.12.1993

DE

(54) PIGMENTED PLASTIC MOLDING COMPOSITION AND ITS USE

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a pigmented plastic molding compsn. which comprises an org. thermoplastic polymer, a mineral black pigment, and another colorant and is used for producing a shaped object having colored symbols with the aid of a laser beam.

CONSTITUTION: This compsn. comprises (A) an org. thermoplastic polymer (pref. polyacetal, a polyester, a reinforced PP, polyphenylene sulfide, a liq. crystalline copolyester, an oxymethylene copolymer, or polybutylene terephthalate), (B) a mineral black pigment (pref. comprising 70-90 wt.% calcium phosphate and 30-10 wt.% carbon dispersed in a matrix comprising calcium phosphate) pref. in an amt. of 0.01-10 wt.%, and (C) another colorant which is an inorg. and/or org. pigment and/or a polymer-soluble dye pref. in an amt. of 0.001-10 wt.%. A shaped object formed from the compsn. is exposed to a laser beam having a principal wavelength of 1,064 nm or of 532 nm.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 07.08.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration] withdrawal

[Date of final disposal for application] 09.03.2004

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

THIS PAGE BLANK (USPTO)

*** NOTICES ***

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2. **** shows the word which can not be translated.

3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] (a) At least one kind of thermoplastic organic polymer, and (b) At least one kind of mineral black pigment, and (c) Synthetic-resin molding material which consists of at least one kind of other coloring agents which are inorganic system -, an organic system pigment, and/or polymer soluble dye.

[Claim 2] Thermoplastic polymer (a) Synthetic-resin molding material according to claim 1 which is polyacetal, polyester, the reinforced polypropylene, a polyphenylene sulfide, or liquid crystal copoly ester.

[Claim 3] Thermoplastic polymer (a) They are polyoxymethylene and the synthetic-resin molding material [claim 4] according to claim 1 or 2 which is an oxy-methylene copolymer preferably. Thermoplastic polymer (a) Synthetic-resin molding material according to claim 1 or 2 which is polybutylene terephthalate.

[Claim 5] pigment (b) an amount -- criteria [molding material / synthetic-resin] -- carrying out -- 0.001 - 10 % of the weight it is -- synthetic-resin molding material of any one publication of claim 1-4.

[Claim 6] Pigment (b) 70 - 90 % of the weight Calcium phosphate and 30 - 10 % of the weight Synthetic-resin molding material of any one publication of claim 1-5 by which embedding is carried out into the matrix to which it consists of carbon and carbon consists of calcium phosphate in that case.

[Claim 7] Pigment (b) Particle size is 1-50 micrometers. Synthetic-resin molding material of any one publication of claim 1-6 in within the limits.

[Claim 8] Pigment (b) Coloring agent (c) Namely, synthetic-resin molding material of any one publication of claim 1-6 which exists by the mixed state with inorganic system -, an organic system pigment, and/or polymer soluble dye.

[Claim 9] coloring agent (c) an amount -- 0.001 - 10 % of the weight it is -- synthetic-resin molding material of any one publication of claim 1-8.

[Claim 10] Molding materials are other additives (d) depending on the case. Synthetic-resin molding material of one contained publication of claim 1-9.

[Claim 11] the approach of manufacturing the Plastic solid which has a colored notation according to an operation of a laser beam from a synthetic-resin molding material -- setting -- (a) -- at least one kind of thermoplastic organic polymer, and (b) -- the above-mentioned approach which uses the synthetic-resin molding material which consists of at least one kind of mineral black pigment and (c) inorganic system -, an organic system pigment, and/or polymer soluble dye, and is characterized by putting mold goods to a laser beam with the main wavelength of 1,064nm or 532nm.

[Claim 12] Molding materials are other additives (d) depending on the case. Contained approach according to claim 11.

[Claim 13] How to use as an ingredient for manufacturing the Plastic solid which has a colored notation for a synthetic-resin molding material according to claim 1 to 10 using a laser beam.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2. **** shows the word which can not be translated.

3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] with at least one kind of polymer, at least one kind of carbon content black pigment, and at least one kind of other coloring agents, this invention is alike and relates to using it as a start ingredient for manufacturing the synthetic-resin molding material constituted substantially and the Plastic solid which can have a colored notation for a ***** synthetic-resin molding material in a list preferably especially with a laser beam.

[0002]

[Description of the Prior Art] It is well-known that it can write in with a laser beam on the surface of synthetic resin, and it is advantageous to use Nd:YAG laser (wavelength: 1,064nm) or a frequency redoubling Nd:YAG laser (wavelength: 532nm) in that case. A change of the color which can be adjusted by the controlled approach cannot be made free. That is, generally pearl is written in on the background of a dark color, or it is only possible to write a dark color in a pearl background. So, carbon black or graphite is desirable as a filler, and the contrast of black/white is 0.08 - 0.125%, for example. In the polyacetal added by concentration, it is generated with a laser beam. The fluorescent brightener which is not destroyed by operation of laser may be mixed in synthetic resin / carbon black, or graphite-mixture (the European Patent No. 53,256 specification).

[0003] The approach written in the amount ingredient of macromolecules containing at least one kind of radiation sensitive additive leading to an irregular color is also well-known, the laser beam which has wavelength in a near ultraviolet ray, a visible ray, and/or a near infrared ray region in this case is used as an energy beam of light, and at least one kind of inorganic system - and/or an organic system pigment, and/or polymer soluble dye are used as an additive. The amount ingredient of macromolecules also has the mixture of the synthetic resin especially manufactured according to perfect synthetic organic thermoplastics, i.e., a polymerization, a polycondensation, or a polyaddition, for example, polyolefine, polyester, a polyamide, a polyether and polyacetal, or ***** synthetic resin. There are carbon black and graphite in the example of an inorganic system pigment at white pigments, a metallic oxide, and a metallic sulfide list, and especially a metal content pigment is advantageous. the amount of an additive -- 0.001 (based on the amount ingredient of macromolecules) - 10 % of the weight it is . A pulse laser (solid state phlsed lasers), for example, a solid-state pulse laser, the CW laser changed by the pulse, metal vapor laser (metal vapor lasers), and semiconductor laser are used as the radiation source (the European Patent application public presentation No. 190,997 specification).

[0004] The approach of writing in a body, a film, and the macromolecule organic material of the condition of a sheet with laser is well-known similarly. The ingredient containing at least one

kind of radiation sensitive additive and at least one kind of compound which cannot be bleached and which it remains and is not the radiation irritation which can be bleached by this approach is put to a laser beam. The pulse laser of the wavelength of a near ultraviolet ray and/or a visible region is used here. It is used as a bleachable additive using at least one kind of azo - and/or an indanthrone pigment as a compound which cannot bleach at least one kind of inorganic system - and/or an organic system pigment, and polymer soluble dye. in this case, a pulse laser beam of light -- especially -- a pulse laser or frequency redoubling Nd: which made a pulse change -- it builds with an YAG laser, metal vapor laser, or an excimer laser (the European Patent application public presentation No. 0,327,508 specification).

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, colored marking to a dark-colored base cannot be made by the well-known approach. The technical problem of this invention is avoiding the fault of the conventional technique.

[0006]

[Means for Solving the Problem] This invention is (a) substantially. At least one kind of thermoplastic organic polymer, and (b) At least one kind of mineral black pigment, and (c) (d) which consists of at least one kind of other colored agents which are inorganic system -, an organic system pigment, and/or polymer soluble dye, and is contained in a molding material by the case of being additional It is related with the synthetic-resin molding material containing other additives.

[0007] This invention relates to the approach of using as an ingredient for manufacturing the Plastic solid which has a colored notation for the further above-mentioned synthetic-resin molding material using a laser beam. Furthermore, this invention relates to the approach of manufacturing the Plastic solid to which the colored notation was given, by making a laser beam act on the body manufactured from the synthetic-resin molding material. By this approach, the synthetic-resin molding material which consists of other additives depending on the (a) thermoplasticity polymer, (b) mineral black pigment, and (c) inorganic system -, organic system pigment and/or polymer soluble dye, and (d) case is used, and a Plastic solid is put to a laser beam with the main wavelength of 1.064nm or 532nm.

[0008] this invention person found out especially that the clear colored notation on a dark-colored background could attain by use of a mineral black pigment. The polymer (a) used according to this invention has a thermoplastic polymer (polyethylene terephthalate and polybutylene terephthalate), for example, polyester, a polyamide, polyvinyl chloride, polyarylate, the poly propine sulfide, for example, a polyphenylene sulfide, and the poly aryl ether ketone. Furthermore, the polymer which has amide - or an acetal radical in the polyolefine which may have the fluorine atom in the polymer for which are suitable depending on the case, for example, polyethylene, polypropylene, and a polytetrafluoroethylene; principal chain; especially an advantageous thing has polyacetals, i.e., an oxy-methylene-homopolymer, and an oxy-methylene copolymer, the oxy-methylene-copolymer that includes an oxyethylene unit preferably as a copolymeric unit, or polybutylene terephthalate. The mixture of various polymers can also be used instead of each polymer.

[0009] A pigment (b) is an element-like carbon content mineral black pigment known for the language called bone charcoal (bone charcoal, bone black) or ivory black. This thing is manufactured by the special coking method from a bone or ivory waste, the organic component contained in the matter in this case decomposes, and embedding of the produced carbon is carried out as a pigment into the calcium phosphate-matrix. Generally a mineral black pigment

is 70 – 90 % of the weight. Calcium phosphate and 10 – 30 % of the weight Carbon is contained and it is 75 – 85 % of the weight especially preferably. Calcium phosphate and 15 – 25 % of the weight Carbon is contained. the content of the black pigment in a synthetic-resin molding material -- 0.001 – 10 % of the weight desirable -- 0.01 – 8 % of the weight especially -- desirable -- 0.2 – 5 % of the weight it is .

[0010] the consistency of a black pigment -- 2.3–2.8g/cm³ -- desirable -- 2.4–2.6g/cm³ It is in within the limits. 1–50 micrometers It is 2–25 micrometers preferably. Especially the black pigment of particle size is suitable.

[0011] Coloring agents (c) are inorganic system -, an organic system pigment, and/or polymer soluble dye. other operating properties (for example, a shift property, lightfastness, thermal resistance) of the thing which has the general coloring agent which can be used, and a -- coloring agent -- being related -- it is suitable for a special synthetic-resin molding material. These are indicated by the pamphlet "Farbmittel vonHoechst fuer die Kunststoffindustrie (coloring agent of Hoechst A.G. for synthetic-resin industry)" (1993 editions, Hoechst AG, Frankfurt AMU MAIN). The suitable coloring agent in the case of using a polyacetal molding material has ultra marine blue, chromium titanate, violet-manganese (manganese violet), phthalocyanine copper, ferrous oxide, Quinacridone, and a bends imidazolone color.

[0012] According to other matter, for example, a filler, for example, a choke, a mica, talc, a feldspar, cay welded pyroclastic rock, aluminum silicate, and the application that also means the still more general processing aid at processing of an antioxidant, light stabilizer, a flame proofing agent, a thermostabilizer, a reinforcing agent, for example, a glass fiber, or synthetic resin, you may add to a molding material.

[0013] The molding material of this invention can be manufactured by the approach of common use. For example, a black pigment component (b) and a coloring agent (c) are mixed with a synthetic-resin ingredient using mixed - or grinding equipment, using an extruder. next, the mixture obtained -- the very thing -- it is made a desired final configuration with a well-known approach, for example, press forming, casting, calendering, extrusion molding, or injection molding. It writes in by laser by leading a specimen to the optical path of a pulse laser, for example, Nd:YAG laser, or a frequency redoubling Nd:YAG laser. The synthetic-resin molding material of this invention can be used in the field made by being used for writing of the print processes of above-mentioned common use. For example, it can be used for the writing or marking to a Plastic solid of thermoplastics of electronics - and the automobile field at labeling of a keyboard, housing, and each member. These matter can attach a notation satisfactory using a laser beam.

[0014]

[Example] : which carried out the following examples under the following conditions -- the uniform mixture which consists of (a) thermoplasticity synthetic resin, (b) mineral black pigment, and the (c) color is manufactured with a commercial extruder (ZSK 28, Werner und Pfleiderer, Germany, SHUTOTTOGARUTO).

[0015] A sheet-like specimen (120mmx80mmx2mm) is manufactured with injection molding from the molding material obtained. Nd:YAG laser with a wavelength of 1,064mm is irradiated at the specimen of examples 1–9. A pulse frequency is 15kHz in about 20W laser output. Nd: The place of the writing of an YAG laser is free operation within the limits of 180mm, and has the diameter of 150mm. Between irradiation time, a laser beam is moved so that an alphabetic character may arise on a specimen. The colored alphabetic character on a dark-colored background arises by the color to be used.

[0016] The used thermoplastic synthetic resin is :a"POM" which is as follows. : Commercial polyacetal-copolymer (the oxy-methylene unit of 98 % of the weight , and oxyethylene unit of 2 % of the weight). This thing has 9g of the melt indexes MFI 190/2.16 (DIN53735 is followed) for /10 minutes and 164-167-degree C crystalline melting points.

b) "PBT": Commercial polybutylene terephthalate. This thing has the melt index MFI 190/2.16 (DIN53735 is followed) for 25cm³ / 10 minutes, and a 220-225-degree C crystalline melting point (ASTM D 2133).

1) The presentation of a molding material : the mineral black pigment of the POM1 weight section of 99 weight sections (C. I. pigment black 9)

Organic red pigments of the 0.2 weight section (C. I. pigment red 209)

The clear colored alphabetic character produced by laser radiation: It is red to a dark-colored background.

2) The presentation of a molding material : the mineral black pigment of the POM1 weight section of 99 weight sections (C. I. pigment black 9)

The organic yellow pigment of the 0.2 weight section (C. I. pigment yellow 180)

The clear colored alphabetic character produced by laser radiation: It is yellow to a dark-colored background.

3) The presentation of a molding material : the mineral black pigment of the POM1 weight section of 99 weight sections (C. I. pigment black 9)

Organic green pigments of the 0.2 weight section (C. I. pigment Green 7)

The clear colored alphabetic character produced by laser radiation: Green for a dark-colored background.

4) The presentation of a molding material : the mineral black pigment of the POM1 weight section of 99 weight sections (C. I. pigment black 9)

Organic red pigments of the 0.4 weight section (C. I. pigment red 209)

The clear colored alphabetic character produced by laser radiation: It is red to a dark-colored background.

5) The presentation of a molding material : the mineral black pigment of the PBT1 weight section of 99 weight sections (C. I. pigment black 9)

Organic red pigments of the 0.2 weight section (C. I. pigment red 209)

The clear colored alphabetic character produced by laser radiation: It is red to a dark-colored background.

6) The presentation of a molding material : the mineral black pigment of the POM1 weight section of 99 weight sections (C. I. pigment black 9)

Fluorescent dye which carried out colored to Orange of the 0.2 weight section (C. I. pigment solvent Orange 63)

The clear colored alphabetic character produced by laser radiation: It is orange to a dark-colored background.

7) The presentation of a molding material : the mineral black pigment of the POM1 weight section of 99 weight sections (C. I. pigment black 9)

The violet sublimation color of the 0.2 weight section (C. I. pigment solvent violet 13)

The clear colored alphabetic character produced by laser radiation: Blue light for a dark-colored background.

8) The presentation of a molding material : the mineral black pigment of the POM1 weight section of 99 weight sections (C. I. pigment black 9)

The organic blue pigment of the 0.2 weight section (C. I. pigment blue 15:3)

The clear colored alphabetic character produced by laser radiation: Blue for a dark-colored background.

9) The presentation of a molding material : the mineral black pigment of the POM1 weight section of 99 weight sections (C. I. pigment black 9)

The organic blue pigment of the 0.2 weight section (C. I. pigment blue 15:3)

The organic yellow pigment of the 0.2 weight section (C. I. pigment yellow 180)

The clear colored alphabetic character produced by laser radiation: It is a combination color to a dark-colored background.

10) The molding material of the same presentation as an example 1. Nd: with a wavelength of 1,064nm -- instead of [of an YAG laser] -- frequency with a wavelength of 532nm redoubling Nd: -- an YAG laser (the pulse frequency of 5kHz, an output: about 3W) is used. The alphabetic character of the clear red on a dark-colored background arises.

[Translation done.]

THIS PAGE BLANK (ISPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-165979

(43) 公開日 平成7年(1995)6月27日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 K 3/00	K A A			
5/00	K A J			
C 0 8 L 101/00				

審査請求 未請求 請求項の数13 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号	特願平6-207364	(71) 出願人	590000145 ヘキスト・アクチェンゲゼルシャフト ドイツ連邦共和国、65926 フランクフル ト・アム・マイン (番地なし)
(22) 出願日	平成6年(1994)8月31日	(72) 発明者	クラウス・クルツ ドイツ連邦共和国、65719 ホーフハイム、 イン・デン・イエーゲルゲルテン、13
(31) 優先権主張番号	P 4 3 2 9 3 9 5 : 6	(74) 代理人	弁理士 江崎 光史 (外3名)
(32) 優先日	1993年9月1日		
(33) 優先権主張国	ドイツ (D E)		
(31) 優先権主張番号	P 4 3 4 4 6 9 0 : 6		
(32) 優先日	1993年12月27日		
(33) 優先権主張国	ドイツ (D E)		

(54) 【発明の名称】 顔料含有合成樹脂成形材料およびその用途

(57) 【要約】

【構成】 (a) 少なくとも1種類の熱可塑性有機ポリマ
ー、(b) 少なくとも1種類の鉱物の黒色顔料および(c)
無機系ーおよび/または有機顔料および/またはポリマ
ー可溶性染料である少なくとも1種類の他の着色剤およ
び(d) 場合によっては他の添加物よりなる合成樹脂成形
材料。

【効果】 この成形材料は1, 0 6 4 n mまたは5 3 2
n mの主な波長を持つレーザー光線に曝すことで、有色
記号を持つ成形体を生ずる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) 少なくとも1種類の熱可塑性有機ポリマー、(b) 少なくとも1種類の鉱物性黒色顔料および(c) 無機系—および／または有機系顔料および／またはポリマー可溶性染料である少なくとも1種類の他の着色剤よりなる合成樹脂成形材料。

【請求項2】 熱可塑性ポリマー(a) がポリアセタール、ポリエステル、補強されたポリプロピレン、ポリフェニレンスルフィドまたは液晶コポリエステルである請求項1に記載の合成樹脂成形材料。

【請求項3】 熱可塑性ポリマー(a) がポリオキシメチレン、好ましくはオキシメチレンコポリマーである請求項1または2に記載の合成樹脂成形材料

【請求項4】 熱可塑性ポリマー(a) がポリブチレンテフタレートである請求項1または2に記載の合成樹脂成形材料。

【請求項5】 顔料(b) の量が合成樹脂成形材料を基準として0.001～10重量%である請求項1～4のいずれか一つに記載の合成樹脂成形材料。

【請求項6】 顔料(b) が70～90重量%の磷酸カルシウムと30～10重量%の炭素とより成り、その際に炭素が磷酸カルシウムよりなるマトリックス中に包埋されている請求項1～5のいずれか一つに記載の合成樹脂成形材料。

【請求項7】 顔料(b) の粒径が1～50 μ mの範囲内にある請求項1～6のいずれか一つに記載の合成樹脂成形材料。

【請求項8】 顔料(b) が着色剤(c)、即ち無機系—および／または有機系顔料および／またはポリマー可溶性染料との混合状態で存在する請求項1～6のいずれか一つに記載の合成樹脂成形材料。

【請求項9】 着色剤(c) の量が0.001～10重量%である請求項1～8のいずれか一つに記載の合成樹脂成形材料。

【請求項10】 成形材料が場合によっては他の添加物(d) を含有している、請求項1～9の一つに記載の合成樹脂成形材料。

【請求項11】 合成樹脂成形材料からレーザー光線的作用によって有色記号を持つ成形体を製造する方法において、(a) 少なくとも1種類の熱可塑性有機ポリマー、(b) 少なくとも1種類の鉱物性黒色顔料および(c) 無機系—および／または有機系顔料および／またはポリマー可溶性染料より成る合成樹脂成形材料を使用し、そして成形品を1,064nmまたは532nmの主な波長を持つレーザー光線に曝すことを特徴とする、上記方法。

【請求項12】 成形材料が場合によっては他の添加物(d) を含有している、請求項11に記載の方法。

【請求項13】 請求項1～10に記載の合成樹脂成形材料をレーザー光線を用いて有色記号を持つ成形体を製

造するための材料として用いる方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、少なくとも1種類のポリマー、少なくとも1種類の炭素含有黒色顔料および少なくとも1種類の他の着色剤で実質的に構成されている合成樹脂成形材料、並びにかゝる合成樹脂成形材料をレーザー光線によって特に好ましくは有色記号を持ち得る成形体を製造するための出発材料として使用することに関する。

【0002】

【従来技術】合成樹脂の表面にレーザー光線で書込みできることは公知であり、その際にNd:YAGレーザー(波長:1,064nm)または周波数倍増Nd:YAGレーザー(波長:532nm)を用いるのが有利である。コントロールされた方法で調整できる色の変更は、自在には行えない。即ち、一般に暗い色の背景の上に真珠色を書き込むかまたは真珠色の背景に暗い色を書き込むしか可能でない。それ故に例えば黒色/白色のコントラストは、カーボンブラックまたはグラファイトがフィラーとして好ましくは0.08～0.125%の濃度で添加されているポリアセタールにおいてレーザー光線にて生ずる。レーザー的作用によって破壊されない蛍光増白剤を、合成樹脂/カーボンブラックまたはグラファイト混合物に混入してもよい(ヨーロッパ特許第53,256号明細書)。

【0003】色むらの原因になる少なくとも1種類の放射線過敏添加物を含有する高分子量材料に書き込む方法も公知であり、この場合には近紫外線および／または可視光線および／または近赤外線域に波長を持つレーザー光線がエネルギー光線として使用されそして少なくとも1種類の無機系—および／または有機系顔料および／またはポリマー可溶性染料を添加物として使用する。高分子量材料は特に完全な合成有機熱可塑性樹脂、即ち重合、重縮合または重付加によって製造される合成樹脂、例えばポリオレフィン、ポリエステル、ポリアミド、ポリエーテルおよびポリアセタール、またはかゝる合成樹脂の混合物もある。無機系顔料の例には白色顔料、金属酸化物、金属硫化物並びにカーボンブラックおよびグラファイトがあり、金属含有顔料が特に有利である。添加物の量は(高分子量材料を基準として)0.001～10重量%である。パルスレーザー、例えば固体パルスレーザー(solid state pulsed lasers)、パルスで変更された連続波レーザー、金属蒸気レーザー(metal vapor lasers)および半導体レーザーが放射線源として使用される(ヨーロッパ特許出願公開第190,997号明細書)。

【0004】物体、フィルムおよびシートの状態の高分子有機材料にレーザーによって書込みをする方法も同様

10

20

30

40

50

に公知であり、この方法では漂白できる少なくとも1種類の放射線過敏添加物および漂白できない余り放射線過敏でない少なくとも1種類の化合物を含有する材料をレーザー光線に曝し、近紫外線および/または可視領域の波長のパルスレーザーをここで使用し、少なくとも1種類のアゾーおよび/またはインダントロン顔料を漂白可能な添加物として使用しそして少なくとも1種類の無機系および/または有機系顔料およびポリマー可溶性染料を漂白できない化合物として使用する。この場合にはパルスレーザー光線は特にパルスレーザーまたはパルス

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら暗色の基体への有色マーキングは公知の方法によって造り出すことはできない。本発明の課題は従来技術の欠点を避けることである。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、実質的に(a) 少なくとも1種類の熱可塑性有機ポリマー、(b) 少なくとも1種類の鉱物性黒色顔料および(c) 無機系および/または有機系顔料および/またはポリマー可溶性染料である少なくとも1種類の他の有色剤より成りそして成形材料に追加的な場合によって含まれる(d) 他の添加物を含有している合成樹脂成形材料に関する。

【0007】本発明は更に、上記の合成樹脂成形材料をレーザー光線を用いて有色記号を持つ成形体を製造するための材料として用いる方法に関する。更に本発明は、合成樹脂成形材料から製造された物体にレーザー光線

作用させることによって有色記号が付された成形体を製造する方法に関する。この方法では、(a) 熱可塑性ポリマー、(b) 鉱物黒色顔料、(c) 無機系および/または有機系顔料および/またはポリマー可溶性染料および(d) 場合によっては他の添加物より成る合成樹脂成形材料を使用し、そして成形体を1.064nmまたは532nmの主な波長を持つレーザー光線に曝す。

【0008】本発明者は、暗色の背景の上の特に明瞭な

有色の記号が鉱物黒色顔料の使用によって達成できることを見出した。本発明に従って使用されるポリマー (a) は熱可塑性ポリマー、例えばポリエステル(ポリエチレンテレフタレートおよびポリブチレンテレフタレート)、ポリアミド、ポリビニルクロライド、ポリアリレート、ポリアリレンスルフィド、例えばポリフェニレンスルフィド、およびポリアリールエーテルケトンがある。更に適するポリマーには、場合によっては弗素原子を有していてもよいポリオレフィン、例えばポリエチレン、ポリプロピレンおよびポリテトラフルオロエチレン；主鎖にアミドまたはアセタール基を持つポリマー；特に有利なのはポリアセタール類、即ちオキシメチ

レン-ホモポリマーおよびオキシメチレンコポリマー、共重合性単位として好ましくはオキシエチレン単位を含むオキシメチレン-コポリマー、またはポリブチレンテレフタレートがある。個々のポリマーの代わりに種々のポリマーの混合物も使用することができる。

【0009】顔料(b)は骨炭(bone charcoal, bone black)またはアイボリーブラックと言う言葉で知られる元素炭素含有鉱物黒色顔料である。このものは骨または象牙廃物から特別なコークス化法によって製造され、この場合に物質中に含まれる有機成分が分解し、そして生じた炭素が磷酸カルシウムマトリックス中に顔料として包埋されている。鉱物黒色顔料は一般に70~90重量%の磷酸カルシウムおよび10~30重量%の炭素を含有しており、特に好ましくは75~85重量%の磷酸カルシウムおよび15~25重量%の炭素を含有している。合成樹脂成形材料中の黒色顔料の含有量は0.001~10重量%、好ましくは0.01~8重量%、特に好ましくは0.2~5重量%である。

【0010】黒色顔料の密度は2.3~2.8g/cm³、好ましくは2.4~2.6g/cm³の範囲内にある。1~50μm、好ましくは2~25μmの粒径の黒色顔料が特に適している。

【0011】着色剤(c)は無機系および/または有機系顔料および/またはポリマー可溶性染料である。使用できる着色剤は一般的なもののおよび—着色剤の他の使用特性(例えば移行特性、耐光性、耐熱性)に関しては—特殊な合成樹脂成形材料に適するものである。これらはパンフレット“Farbmittel von Hoechst fuer die Kunststoffindustrie (合成樹脂工業のためのヘキスト社の着色剤)”(1993年版、Hoechst AG, フランクフルト・アム・マイン)に記載されている。ポリアセタール成形材料を用いる場合の適する着色剤はウルトラマリンブルー、クロミウム・チタナート、バイオレットマンガン(manganese violet)、フタロシアニン銅、酸化鉄およびキナクリドンおよびベンズイミダゾロン染料がある。

【0012】他の物質、例えばフィラー、例えばチョーク、マイカ、タルク、長石、ケイ灰石および珪酸アルミニウム、および更に酸化防止剤、光安定剤、防炎剤、熱安定剤、補強剤、例えばガラス繊維、または合成樹脂の加工で一般的である加工助剤も意図する用途次第で成形材料に添加してもよい。

【0013】本発明の成形材料は慣用の方法で製造することができる。例えば黒色顔料成分(b)および着色剤(c)を押出機を用いてまたは混合—または粉碎装置を用いて合成樹脂材料と混合する。次に得られる混合物を自体公知の方法、例えばプレス成形、鑄造、カレンダー加工または押出成形または射出成形によって所望の最終

的形狀にする。試験体をパルスレーザー、例えばNd:YAGレーザーまたは周波数倍増Nd:YAGレーザーの光路に導くことによってレーザーで書き込む。本発明の合成樹脂成形材料は、上述の慣用の印刷法が書込みの為に使用されてきた分野で使用することができる。例えば電子工学—および自動車分野の熱可塑性材料の成形体への書込みまたはマーキングに、例えばキーボード、ハウジングおよび個々の部材の標識付けに使用することができる。これらの物質はレーザー光線を用いて問題なく記号を付けることができる。

【0014】

【実施例】以下の実施例は次の条件のもとで実施した：

(a) 熱可塑性合成樹脂、(b) 鉍物黒色顔料および(c) 染料より成る均一な混合物を市販の押出機(ZSK 28, Werner und Pfleiderer, ドイツ国、シュトゥットガルト)で製造する。

【0015】得られる成形材料から射出成形によってシート状試験体(120mm×80mm×2mm)を製造する。実施例1～9の試験体に、1,064nmの波長のNd:YAGレーザーを照射する。パルス周波数は約20ワットのレーザー出力で15kHzである。Nd:YAGレーザーの書込みの場合は180mmの自由運転範囲内で150mmの直径を有している。照射時間の間に、レーザー光線を、試験体の上に文字が生じるように動かす。暗色の背景上の有色の文字が、用いる染料によって生じる。

【0016】使用した熱可塑性合成樹脂は以下のものである：

a) “POM”：市販のポリアセタール—コポリマー(98重量%のオキシメチレン単位および2重量%のオキシエチレン単位)。このものは9g/10分のメルトインデックスMF I_{190/2.16}(DIN 53735に従う)および164～167℃の結晶融点を有する。

b) “PBT”：市販のポリブチレンテレフタレート。このものは25cm³/10分のメルトインデックスMF I_{190/2.16}(DIN 53735に従う)および220～225℃の結晶融点(ASTM D 2133)を有する。

1) 成形材料の組成：

99重量部のPOM

1重量部の鉍物黒色顔料(C. I. ピグメント・ブラック9)

0.2重量部の有機赤色顔料(C. I. ピグメント・レッド209)

レーザー照射によって生じる鮮明な有色文字：暗色の背景に赤色。

2) 成形材料の組成：

99重量部のPOM

1重量部の鉍物黒色顔料(C. I. ピグメント・ブラック9)

0.2重量部の有機黄色顔料(C. I. ピグメント・イエロー180)

レーザー照射によって生じる鮮明な有色文字：暗色の背景に黄色。

3) 成形材料の組成：

99重量部のPOM

1重量部の鉍物黒色顔料(C. I. ピグメント・ブラック9)

0.2重量部の有機緑色顔料(C. I. ピグメント・グリーン7)

レーザー照射によって生じる鮮明な有色文字：暗色の背景に緑色。

4) 成形材料の組成：

99重量部のPOM

1重量部の鉍物黒色顔料(C. I. ピグメント・ブラック9)

0.4重量部の有機赤色顔料(C. I. ピグメント・レッド209)

レーザー照射によって生じる鮮明な有色文字：暗色の背景に赤色。

5) 成形材料の組成：

99重量部のPBT

1重量部の鉍物黒色顔料(C. I. ピグメント・ブラック9)

0.2重量部の有機赤色顔料(C. I. ピグメント・レッド209)

レーザー照射によって生じる鮮明な有色文字：暗色の背景に赤色。

6) 成形材料の組成：

99重量部のPOM

1重量部の鉍物黒色顔料(C. I. ピグメント・ブラック9)

0.2重量部のオレンジに有色した蛍光染料(C. I. ピグメント・ソルベント・オレンジ63)

レーザー照射によって生じる鮮明な有色文字：暗色の背景にオレンジ色。

7) 成形材料の組成：

99重量部のPOM

1重量部の鉍物黒色顔料(C. I. ピグメント・ブラック9)

0.2重量部のバイオレット昇華染料(C. I. ピグメント・ソルベント・バイオレット13)

レーザー照射によって生じる鮮明な有色文字：暗色の背景に淡い青色。

8) 成形材料の組成：

99重量部のPOM

1重量部の鉍物黒色顔料(C. I. ピグメント・ブラック9)

0.2重量部の有機青色顔料(C. I. ピグメント・ブルー15:3)

レーザー照射によって生じる鮮明な有色文字：暗色の背景に青色。

9) 成形材料の組成：

99重量部のPOM

1重量部の鉍物黒色顔料（C. I. ピグメント・ブラック9）

0.2重量部の有機青色顔料（C. I. ピグメント・ブルー15：3）

0.2重量部の有機黄色顔料（C. I. ピグメント・イ

エロー180）

レーザー照射によって生じる鮮明な有色文字：暗色の背景に配合色。

10) 実施例1と同じ組成の成形材料。1,064nmの波長のNd：YAGレーザーの代わりに波長532nmの周波数倍増Nd：YAGレーザー（パルス周波数5kHz、出力：約3ワット）を使用する。暗色の背景の上の明瞭な赤色の文字が生じる。

【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載
 【部門区分】第 3 部門第 3 区分
 【発行日】平成 14 年 1 月 9 日 (2002. 1. 9)

【公開番号】特開平 7-165979
 【公開日】平成 7 年 6 月 27 日 (1995. 6. 27)
 【年通号数】公開特許公報 7-1660
 【出願番号】特願平 6-207364
 【国際特許分類第 7 版】

C08K 3/00 KAA
 5/00 KAJ

C08L 101/00

【F I】

C08K 3/00 KAA
 5/00 KAJ
 C08L 101/00

【手続補正書】
 【提出日】平成 13 年 8 月 7 日 (2001. 8. 7)
 【手続補正 1】
 【補正対象書類名】明細書
 【補正対象項目名】特許請求の範囲
 【補正方法】変更
 【補正内容】
 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (a) 少なくとも 1 種類の熱可塑性有機ポリマー、(b) 少なくとも 1 種類の鉱物性黒色顔料および (c) 無機系-および/または有機系顔料および/またはポリマー可溶性染料である少なくとも 1 種類の他の着色剤よりなる合成樹脂成形材料。

【請求項 2】 熱可塑性ポリマー (a) がポリアセタール、ポリエステル、補強されたポリプロピレン、ポリフェニレンスルフィドまたは液晶コポリエステルである請求項 1 に記載の合成樹脂成形材料。

【請求項 3】 熱可塑性ポリマー (a) がポリオキシメチレン、好ましくはオキシメチレンコポリマーである請求項 1 または 2 に記載の合成樹脂成形材料

【請求項 4】 熱可塑性ポリマー (a) がポリブチレンテレフタレートである請求項 1 または 2 に記載の合成樹脂成形材料。

【請求項 5】 顔料 (b) の量が合成樹脂成形材料を基準として 0.001~10 重量% である請求項 1~4 のいずれか一つに記載の合成樹脂成形材料。

【請求項 6】 顔料 (b) が 70~90 重量% の磷酸カルシウムと 30~10 重量% の炭素とより成り、その際に炭素が磷酸カルシウムよりなるマトリックス中に包埋されている請求項 1~5 のいずれか一つに記載の合成樹脂成形材料。

【請求項 7】 顔料 (b) の粒径が 1~50 μm の範囲にある請求項 1~6 のいずれか一つに記載の合成樹脂成

形材料。

【請求項 8】 顔料 (b) が着色剤 (c)、即ち無機系-および/または有機系顔料および/またはポリマー可溶性染料との混合状態で存在する請求項 1~6 のいずれか一つに記載の合成樹脂成形材料。

【請求項 9】 着色剤 (c) の量が 0.001~10 重量% である請求項 1~8 のいずれか一つに記載の合成樹脂成形材料。

【請求項 10】 合成樹脂成形材料からレーザー光線的作用によって有色記号を持つ成形体を製造する方法において、(a) 少なくとも 1 種類の熱可塑性有機ポリマー、(b) 少なくとも 1 種類の鉱物黒色顔料および (c) 無機系-および/または有機系顔料および/またはポリマー可溶性染料より成る合成樹脂成形材料を使用し、そして成形体を 1,064 nm または 532 nm の主な波長を持つレーザー光線に曝すことを特徴とする、上記方法。

【請求項 11】 成形材料が場合によっては他の添加物 (d) を含有している、請求項 1~9 のいずれか一つに記載の合成樹脂成形材料または請求項 10 に記載の方法。

【請求項 12】 請求項 1~11 に記載の合成樹脂成形材料をレーザー光線を用いて有色記号を持つ成形体を製造するための材料として用いる方法。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0001

【補正方法】変更

【補正内容】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、少なくとも 1 種類の有機ポリマー、少なくとも 1 種類の炭素含有黒色顔料および少なくとも 1 種類の他の着色剤で実質的に構成されて

いる合成樹脂成形材料、並びにかゝる合成樹脂成形材料をレーザー光線によって特に好ましくは有色記号を持ち得る成形体を製造するための出発材料として使用することに関する。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0002

【補正方法】変更

【補正内容】

【0002】

【従来技術】合成樹脂の表面にレーザー光線で書き込みできることは公知であり、その際にNd:YAGレーザー（波長：1,064nm）または周波数倍増Nd:YAGレーザー（波長：532nm）を用いるのが有利である。コントロールされた方法で調整できる色の変更は、自在には行えない。即ち、一般に暗い色の背景の上に淡色を書き込むかまたは淡色の背景に暗い色を書き込むしか可能でない。それ故に例えば黒色／白色のコントラストは、カーボンブラックまたはグラファイトがフィラーとして好ましくは0.08～0.125%の濃度で添加されているポリアセタールにおいてレーザー光線にて生ずる。レーザーの作用によって破壊されない蛍光増白剤を、合成樹脂／カーボンブラックまたはグラファイト混合物に混入してもよい（ヨーロッパ特許第53,256号明細書）。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0003

【補正方法】変更

【補正内容】

【0003】色むらの原因になる少なくとも1種類の放射線感受性添加物を含有する高分子量材料に書き込む方法も公知であり、この場合には近紫外線および／または可視光線および／または近赤外線域に波長を持つレーザー光線がエネルギー光線として使用されそして少なくとも1種類の無機系—および／または有機系顔料および／またはポリマー可溶性染料を添加物として使用する。高分子量材料は特に完全な合成有機熱可塑性樹脂、即ち重合、重縮合または重付加によって製造される合成樹脂、例えばポリオレフィン、ポリエステル、ポリアミド、ポリエーテルおよびポリアセタール、またはかゝる合成樹脂の混合物もある。無機系顔料の例には白色顔料、金属酸化物、金属硫化物並びにカーボンブラックおよびグラファイトがあり、金属含有顔料が特に有利である。添加物の量は（高分子量材料を基準として）0.001～10重量%である。パルスレーザー、例えば固体パルスレーザー（solid state pulsed lasers）、パルスで変更された連続波レーザー、金属蒸気レーザー（metal vapor laser）および半導体レーザーが放射線源として使用される

（ヨーロッパ特許出願公開第190,997号明細書）。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0004

【補正方法】変更

【補正内容】

【0004】物体、フィルムおよびシートの状態の高分子有機材料にレーザーによって書き込みをする方法も同様に公知であり、この方法では漂白できる少なくとも1種類の放射線感受性添加物および漂白できない余り放射線に感受性でない少なくとも1種類の化合物を含有する材料をレーザー光線に曝し、近紫外線および／または可視領域の波長のパルスレーザーをここで使用し、少なくとも1種類のアゾ—および／またはインダントロン顔料を漂白可能な添加物として使用しそして少なくとも1種類の無機系—および／または有機系顔料およびポリマー可溶性染料を漂白できない化合物として使用する。この場合にはパルスレーザー光線は特にパルスレーザーまたはパルス変更した周波数倍増Nd:YAGレーザーまたは金属蒸気レーザーまたはエキシマーレーザーにて造る

（ヨーロッパ特許出願公開第0,327,508号明細書）。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0006

【補正方法】変更

【補正内容】

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、実質的に(a) 少なくとも1種類の熱可塑性有機ポリマー、(b) 少なくとも1種類の鉱物性黒色顔料および(c) 無機系—および／または有機系顔料および／またはポリマー可溶性染料である少なくとも1種類の他の着色剤より成りそして成形材料に追加的な場合によって含まれる(d) 他の添加物を含有している合成樹脂成形材料に関する。

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0007

【補正方法】変更

【補正内容】

【0007】本発明は更に、上記の合成樹脂成形材料をレーザー光線を用いて有色記号を持つ成形体を製造するための材料として用いる方法に関する。更に本発明は、合成樹脂成形材料から製造された物体にレーザー光線を作用させることによって有色記号が付された成形体を製造する方法に関する。この方法では、(a) 熱可塑性ポリマー、(b) 鉱物黒色顔料、(c) 無機系—および／または有機系顔料および／またはポリマー可溶性染料からなる他の着色剤および(d) 場合によっては他の添加

物より成る合成樹脂成形材料を使用し、そして成形体を
1.064nmまたは532nmの主な波長を持つレー
ザー光線に曝す。

【手続補正8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0011

【補正方法】変更

【補正内容】

【0011】着色剤(c)は無機系—および/または有機系顔料および/またはポリマー可溶性染料である。使用できる着色剤は一般的なもののおよび—着色剤の他の使用特性(例えば移行特性、耐光性、耐熱性)に関しては—特殊な合成樹脂成形材料に適するものである。これらはパンフレット“Farbmittel von Hoechst fuer die Kunststoffindustrie (合成樹脂工業のためのヘキスト社の着色剤)”(1993年版、Hoechst AG、フランクフルト・アム・マイン)に記載されている。ポリアセタール成形材料を用いる場合の適する着色剤はウルトラマリンプール、クロミウム・チタナート、マンガバイオレット(manganese violet)、フタロシアニン銅、酸化鉄およびキナクリドンおよびベンズイミダゾロン染料がある。

【手続補正9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0016

【補正方法】変更

【補正内容】

【0016】使用した熱可塑性合成樹脂は以下のものである:

a) “POM”: 市販のポリアセタール—コポリマー(98重量%のオキシメチレン単位および2重量%のオキシエチレン単位)。このものは9g/10分のメルトインデックスMF1_{190/2.16}(DIN53735に従う)および164~167℃の微結晶融点を有する。

b) “PBT”: 市販のポリブチレンテレフタレート。このものは25cm³/10分のメルトインデックスMF1_{190/2.16}(DIN53735に従う)および220~225℃の微結晶融点(ASTM D 2133)を有する。

1) 成形材料の組成:

99重量部のPOM

1重量部の鉍物黒色顔料(C. I. ピグメント・ブラック9)

0.2重量部の有機赤色顔料(C. I. ピグメント・レッド209)

レーザー照射によって生じる鮮明な有色文字: 暗色の背景に赤色。

2) 成形材料の組成:

99重量部のPOM

1重量部の鉍物黒色顔料(C. I. ピグメント・ブラック9)

0.2重量部の有機黄色顔料(C. I. ピグメント・イエロー180)

レーザー照射によって生じる鮮明な有色文字: 暗色の背景に黄色。

3) 成形材料の組成:

99重量部のPOM

1重量部の鉍物黒色顔料(C. I. ピグメント・ブラック9)

0.2重量部の有機緑色顔料(C. I. ピグメント・グリーン7)

レーザー照射によって生じる鮮明な有色文字: 暗色の背景に緑色。

4) 成形材料の組成:

98重量部のPOM

2重量部の鉍物黒色顔料(C. I. ピグメント・ブラック9)

0.4重量部の有機赤色顔料(C. I. ピグメント・レッド209)

レーザー照射によって生じる鮮明な有色文字: 暗色の背景に赤色。

5) 成形材料の組成:

99重量部のPBT

1重量部の鉍物黒色顔料(C. I. ピグメント・ブラック9)

0.2重量部の有機赤色顔料(C. I. ピグメント・レッド209)

レーザー照射によって生じる鮮明な有色文字: 暗色の背景に赤色。

6) 成形材料の組成:

99重量部のPOM

1重量部の鉍物黒色顔料(C. I. ピグメント・ブラック9)

0.2重量部のオレンジに有色した蛍光染料(C. I. ピグメント・ソルベント・オレンジ63)

レーザー照射によって生じる鮮明な有色文字: 暗色の背景にオレンジ色。

7) 成形材料の組成:

99重量部のPOM

1重量部の鉍物黒色顔料(C. I. ピグメント・ブラック9)

0.2重量部のバイオレット昇華染料(C. I. ピグメント・ソルベント・バイオレット13)

レーザー照射によって生じる鮮明な有色文字: 暗色の背景に淡い青色。

8) 成形材料の組成:

99重量部のPOM

1重量部の鉍物黒色顔料(C. I. ピグメント・ブラック9)

0.2重量部の有機青色顔料(C. I. ピグメント・ブルー15:3)

レーザー照射によって生じる鮮明な有色文字: 暗色の背景に青色。

9) 成形材料の組成:

99重量部のPOM

1重量部の鉍物黒色顔料(C. I. ピグメント・ブラック9)

0.2重量部の有機青色顔料(C. I. ピグメント・ブルー15:3)

0.2重量部の有機黄色顔料(C. I. ピグメント・イエロー180)

レーザー照射によって生じる鮮明な有色文字: 暗色の背景に配合色。

10) 実施例1と同じ組成の成形材料。1,064nmの波長のNd:YAGレーザーの代わりに波長532nmの周波数倍増Nd:YAGレーザー(パルス周波数5kHz、出力:約3ワット)を使用する。暗色の背景の上の明瞭な赤色の文字が生じる。

THIS PAGE RI ANK 1115PT01